

文章编号: 1006-9941(2014)06-0748-04

四聚乙醛和硝酸铜氨体系谱学特性

霸书红, 周龙, 孙振兴, 王桂萍, 程秀莲, 杜雪峰

(沈阳理工大学装备工程学院, 辽宁 沈阳 110159)

摘要: 为研究四聚乙醛和硝酸铜氨烟火药的燃烧光谱, 利用热重-差示扫描量热法和光电探测技术表征了该体系的谱学特性。基于热重-差示扫描量热分析, 得到了四聚乙醛与硝酸铜氨体系的热分解历程, 提出了可能的燃烧发光机理, 并与燃烧光谱的测试结果进行了对比分析。结果表明: 四聚乙醛燃烧时发出黄色火焰, 在 591.35 nm 处出现峰值, 这是由于碳燃烧产生。当硝酸铜氨与四聚乙醛均匀混合后, 硝酸铜氨的热分解历程改变, 其放热峰从 272.88 °C 提前到 254.78 °C。四聚乙醛与硝酸铜氨体系燃烧时呈黄绿色火焰, 分别在 545.8, 589.33 nm 处产生谱峰, 这与碳的燃烧和铜自由基的形成有关, 燃烧火焰的理论预测与光谱测试结果一致。

关键词: 物理化学; 烟火药; 四聚乙醛; 硝酸铜氨; 热重-差示扫描量热分析; 燃烧; 光谱

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2014.06.007

1 引言

四聚乙醛是一种白色针状结晶, 俗称固体酒精, 具有易燃、燃烧平稳等特点, 可用于人工降雨、杀虫剂、彩色蜡烛等^[1-3], 该产品在国外已有较广泛地应用, 而在国内刚起步。目前已发表的文献主要介绍四聚乙醛的合成工艺与方法改进^[4-6], 还有一些学者对四聚乙醛的测定方法^[7]进行了研究, 但四聚乙醛作为可燃剂应用于烟火药的相关报道较少。本研究以四聚乙醛为可燃物, 硝酸铜氨为氧化剂, 通过对四聚乙醛和硝酸铜氨烟火药体系的热分析, 提出其热分解反应机理, 预测该烟火药燃烧发光特性, 同时对燃烧体系进行光谱测试, 以验证理论预测的正确性, 为深入研究四聚乙醛类烟火药的燃烧辐射特性奠定基础。

2 实验部分

2.1 原材料

四聚乙醛(分析纯, 上海邦成化工有限公司); 硝酸铜、无水乙醇(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 氨水(分析纯, 天津市凯信化学工业有限公司)。

收稿日期: 2014-01-22; 修回日期: 2014-03-17

基金项目: 辽宁省重点实验室开放基金(4771004kfs04)

作者简介: 霸书红(1970-), 男, 博士, 副教授, 主要从事新型含能材料及光电对抗效应研究。e-mail: shuhongba@163.com

2.2 样品制备

(1)向沸腾的硝酸铜溶液中加入过量氨水, 生成大量沉淀, 继续加热使沉淀重新溶解, 降温重结晶后加入乙醇析晶, 过滤, 洗涤, 烘干, 得到硝酸铜氨; (2)将四聚乙醛与硝酸铜氨分别过 140 目筛, 按照零氧平衡配比混合均匀后, 得到样品。

2.3 样品测试

采用美国 TA 公司的 SDT-Q600 同步热分析仪获得四聚乙醛、硝酸铜氨及其混合体系的热重-差示扫描量热(TG-DSC)的曲线, 升温速率为 10 °C · min⁻¹, 氮气环境, 100 mL · min⁻¹, 测温范围 25 ~ 350 °C。燃烧火焰光谱使用美国 Ocean Optics 公司的 USB4000 型光纤光谱仪测试, 量程范围 350 ~ 1050 nm。

3 结果与讨论

3.1 热谱分析

四聚乙醛、硝酸铜氨及其混合体系的 TG-DSC 曲线见图 1 ~ 图 3。

图 1 中四聚乙醛的 TG 曲线为相连的两个台阶, 表明其热分解分两个阶段。第一失重阶段从 60 °C 到 96 °C, 失重率 4.47%, 第二失重阶段从 96 °C 到 190 °C, 186.79 °C 分解完全, 失重率 93.71%, 残余物含量 1.82%。由图 1 DSC 曲线可知, 60 °C 到 96 °C 有一个吸热峰, 66.7 °C 出现峰值, 此阶段为四聚乙醛的升华, 这由实验时产生的白色絮状挥发物的红外谱图

得到证实; 96 °C 到 190 °C 出现第二个吸热峰, 175.29 °C 出现峰值, 此阶段为四聚乙醛的分解; 黑色残余物为 C, 理论剩余量为 1.71%, 而实验剩余量为 1.82%, 两者误差为 0.11%。图 2 中硝酸铜氨的 TG 曲线为相连的三个台阶: 第一失重阶段从 125 °C 到 200 °C, 失重率 6.53%, 第二失重阶段从 200 °C 到 227 °C, 失重率 6.85%, 第三失重阶段从 227 °C 到 282 °C, 失重率 55.48%, 残留物含量 31.14%。由图 2DSC 曲线可知, 125°C 到 200°C 有一个吸热峰, 173.51°C

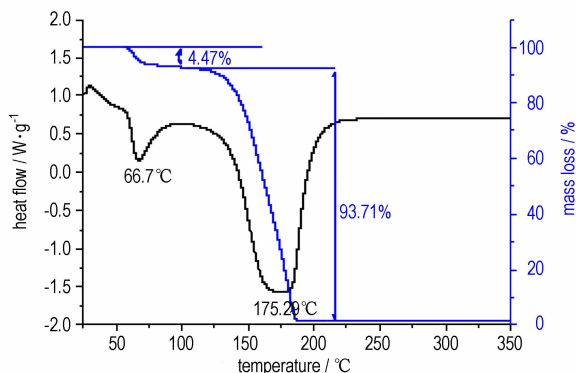


图 1 四聚乙醛的 TG-DSC 曲线

Fig.1 TG-DSC curves of metaldehyde

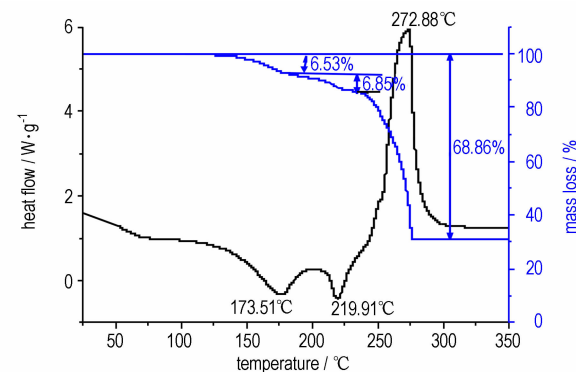


图 2 硝酸铜氨的 TG-DSC 曲线

Fig.2 TG-DSC curves of copper nitrate-ammonia

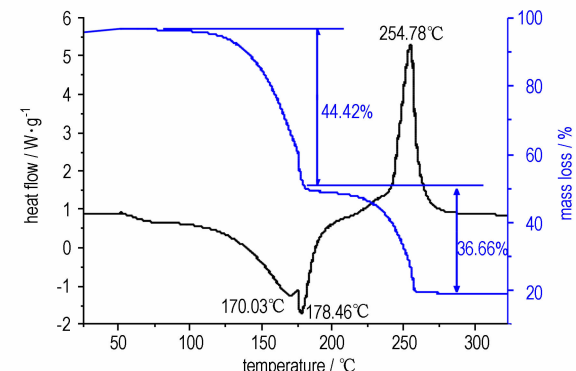


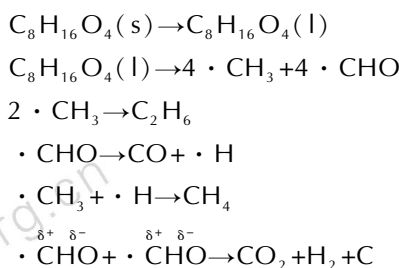
图 3 四聚乙醛与硝酸铜氨体系的 TG-DSC 曲线

Fig.3 TG-DSC curves of metaldehyde and copper nitrate-ammonia mixture

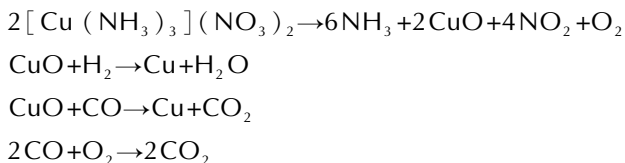
出现峰值, 此过程为硝酸铜氨分解并放出 NH₃; 200 °C 到 227 °C 出现第二个吸热峰, 219.91 °C 出现峰值, 此过程为二硝酸三氨合铜受热分解同样释放 NH₃; 227 °C 到 282 °C 出现一个强放热峰, 272.88 °C 出现峰值, 此过程为二硝酸二氨合铜完全分解, 放出大量热; 残留物为氧化铜, 理论剩余量为 31.12%, 而实验剩余量为 31.14%, 二者误差 0.02%。

与图 1、图 2 相比, 图 3 所示的四聚乙醛与硝酸铜氨混合体系中, TG 曲线的第一失重阶段从 97 °C 到 182.31 °C, 失重率 44.42%, 且在 174.75°C 存在拐点, 第二失重阶段从 182.31 °C 到 288.67 °C, 失重率 36.66%, 最终残留物为 18.92%。由图 3DSC 曲线可见, 97 °C 到 182.31 °C 出现带有肩峰的吸热峰, 178.46 °C 出现峰值, 此过程为四聚乙醛的吸热分解 (拐点前峰) 及硝酸铜氨分解释放 NH₃ (拐点后峰), 在 254.78 °C 时出现最大放热峰, 混合物分解完全, 最终剩余铜和碳。可见四聚乙醛和硝酸铜氨均匀混合后, 一方面抑制了四聚乙醛的升华, 另一方面也改变了硝酸铜氨的分解历程, 使硝酸铜氨放出 1 分子 NH₃ 后便完全分解, 四聚乙醛的存在可使硝酸铜氨敏化, 放热峰从 272.88 °C 提前到 254.78 °C。基于混合物的热分析曲线, 其理想的热分解反应历程可能为:

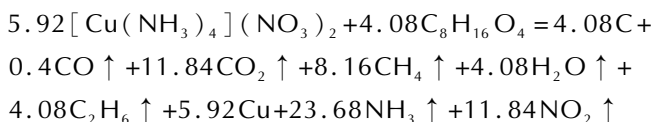
(1) 在第一次失重阶段



(2) 在第二次失重阶段



故热分解反应方程式为

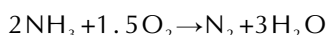
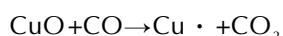
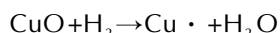
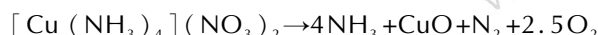
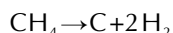
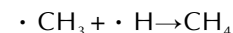
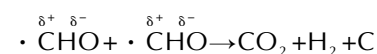
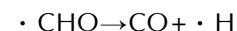
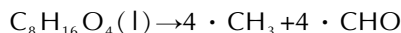
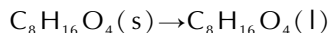
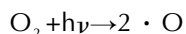


根据热分解反应方程式, 硝酸铜氨热解剩余产物为 Cu 和 C, 理论剩余量为 19.05%, 而实验残余量约为 18.92%, 二者绝对误差为 -0.13%, 理论计算值与

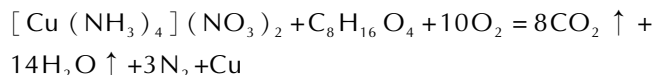
实验测试结果吻合较好。

3.2 燃烧发光机理

基于上述理想的热分解反应历程和烟火药燃烧方程式建立的原则^[8],该烟火药燃烧的发光机理可能为:



故燃烧反应方程式为



该烟火药燃烧时,四聚乙醛析出的碳燃烧会产生黄色火焰,游离态的铜原子从高能级向低能态跃迁时辐射绿光,少量的CO、H₂燃烧发出淡蓝色,由于淡蓝色火焰容易被绿光和黄光掩盖,所以应呈现黄绿色火焰。

3.3 火焰光谱测试

利用光纤光谱仪测试了四聚乙醛、四聚乙醛与硝酸铜氨烟火药体系的燃烧火焰,见图4。图4表明,四聚乙醛燃烧稳定,火焰呈淡黄色,在591.35 nm处的

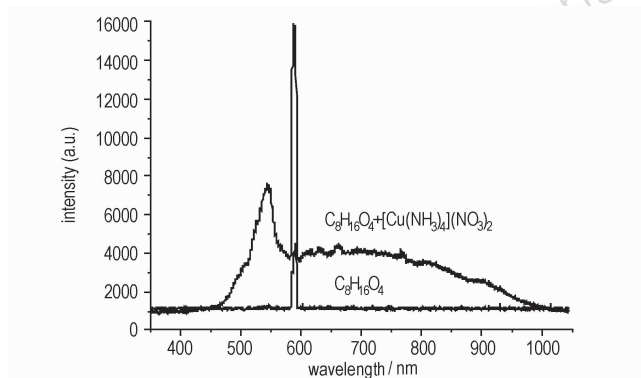


图4 四聚乙醛与硝酸铜氨体系燃烧火焰光谱

Fig.4 Burning spectrum of metaldehyde and copper nitrate-ammonia mixture

黄光区产生谱峰,这是由于碳燃烧产生的;四聚乙醛与硝酸铜氨烟火药燃烧时,发出黄绿色火焰,分别在545.8 nm 绿光区与589.33 nm 黄光区出现谱峰,这与碳的燃烧和铜自由基的形成有关,理论分析与光谱测试结果相一致。

4 结论

(1) 四聚乙醛的热分解包括升华与热分解两个过程,热解后剩余产物为C,四聚乙醛分解析碳是使其燃烧火焰呈黄色的原因。

(2) 基于四聚乙醛与硝酸铜氨烟火药体系的TG-DSC曲线,提出了该烟火药理想的热分解反应历程,四聚乙醛的存在可使硝酸铜氨敏化,放热峰从272.88 °C提前到254.78 °C,热解后剩余产物为C与Cu。

(3) 提出了四聚乙醛与硝酸铜氨烟火药燃烧发光的可能机理并通过实验验证得出,该烟火药燃烧呈黄绿色火焰,分别在545.8,589.33 nm 处产生谱峰,这与碳的燃烧和铜自由基的形成有关。

参考文献:

- [1] 王育敏. 四聚乙醛的制造和应用[J]. 火炸药,1987(2): 20-23.
- [2] 李存, 赵莉, 杨挺, 等. 液相色谱串联质谱法测定蔬菜中四聚乙醛残留量[J]. 分析化学,2011,39(2): 239-242.
LI Cun, ZHAO Li, YANG Ting, et al. Determination of metaldehyde residues in vegetable by liquid chromatography with tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2011, 39(2): 239-242.
- [3] 宣兆民, 帅木花. 四聚乙醛成冰性能的试验研究[J]. 北京大学学报(自然科学版),1974(Suppl.): 136-143.
XUAN Zhao-min, SHUAI Mu-hua. Experimental research on ice-forming properties of metaldehyde[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 1974(Suppl.): 136-143.
- [4] 丁成荣, 来虎钦, 吴德强, 等. 四聚乙醛合成新工艺的研究[J]. 浙江工业大学学报,2005,33(1): 93-95.
DING Cheng-rong, LAI Hu-qin, WU De-qiang, et al. Study on new synthesis of metaldehyde[J]. Journal of Zhejiang University of Technology, 2005, 33(1): 93-95.
- [5] 胡晓, 杨涛, 王苏, 等. 四聚乙醛生产解聚工艺改进研究[J]. 化工科技,2000,8(6): 35-38.
HU Xiao, YANG Tao, WANG Su, et al. Study on improvement of depolymerization technique in the metaldehyde production [J]. Science & Technology in Chemical Industry, 2000, 8(6): 35-38.
- [6] 沈新安. 四聚乙醛合成工艺的改进[J]. 化工进展,2005,24(12): 1419-1421.
SHEN Xin-an. Improve the syntheses of metaldehyde[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2005, 24(12): 1419-1421.
- [7] 张雪燕, 代雪芳. 四聚乙醛在烟草和土壤中的残留检测与消解动态[J]. 农药学报, 2006, 8(4): 344-348.
ZHANG Xue-yan, DAI Xue-fang. Degradation and determination

of the residue of metaldehyde in tobacco and soil[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 1993, 21(2): 48-50.
[8] 焦清介, 霸书红. 烟火辐射学[M]. 北京: 国防工业出版社. 2009;

64-66.
JIAO Qing-jie, BA Shu-hong. Radiology of pyrotechnics[M]. Beijing: National Defense Industry Press. 2009; 64-66.

Spectroscopic Properties of Metaldehyde and Copper Nitrate-ammonia Mixture

BA Shu-hong, ZHOU Long, SUN Zhen-xing, WANG Gui-ping, CHENG Xiu-lian, DU Xue-feng

(School of Equipment Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

Abstract: In order to study the burning spectrum of metaldehyde and copper nitrate-ammonia mixture, spectroscopic properties of the mixture were tested by thermogravimetry-differential scanning calorimetry (TG-DDSC) TG/DSC method) and photoelectric detection technology. Based on thermal analysis of the mixture, its thermal decomposition process and possible combustion luminous mechanism were studied, and compared with those tested by the burning spectrum. Results show that the burning flame of metaldehyde is yellow and there is a peak at 591.35 nm which is formed by burning of carbon. When mixed the metaldehyde, thermal decomposition process of copper nitrate-ammonia is changed, with the exothermic peak decreasing from 272.88 °C to 254.78 °C. The green and yellow flame gives off when metaldehyde and copper nitrate-ammonia mixture burns and the spectrum peaks appear separately at 545.8 nm and 589.33 nm, which is related to carbon burning and forming of copper free radical. The results of theoretical prediction are in agreement with the experimental.

Key words: physical chemistry; pyrotechnics composite; metaldehyde; copper nitrate-ammonia; thermogravimetry-differential scanning calorimetry (TG-DSC); combustion; spectrum

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2014.06.007